

PAT-NO: JP02002298909A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002298909 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY
USING THE SAME

PUBN-DATE: October 11, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ABE, KOJI	N/A
MATSUMORI, YASUO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
UBE IND LTD	N/A

APPL-NO: JP2002001107

APPL-DATE: January 8, 2002

PRIORITY-DATA: 2001015466 (January 24, 2001)

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery excellent in battery properties such as cycle property, electric capacity and a shelf life of the battery.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte with an electrolyte dissolved in a nonaqueous solvent contains 0.1-20 wt.% of a tert-alkylbenzene derivative expressed by general formula (I), wherein R1 is a 2-4C alkyl group; R2 and R3 are each a 1-4C alkyl group; and X1, X2, X3, X4 and X5 are independently a hydrogen atom, a 1-12C hydrocarbon group or a halogen atom. The lithium secondary battery using the nonaqueous electrolyte is provided.

*Cyclic Carbonate
+
T-alkylbenzene*

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-298909
(P2002-298909A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I
H 0 1 M 10/40ターミナル* (参考)
A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-1107 (P2002-1107)

(22) 出願日 平成14年1月8日 (2002. 1. 8)

(31) 優先権主張番号 特願2001-15466 (P2001-15466)

(32) 優先日 平成13年1月24日 (2001. 1. 24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 松森 保男

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム (参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AK18

AL02 AL07 AL12 AL18 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 BJ03

HJ01 HJ02

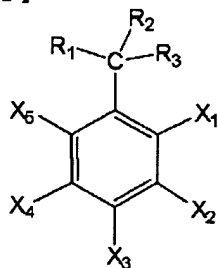
(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供するものである。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式 (I)

【化1】



(I)

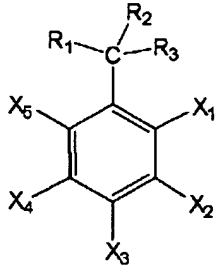
(式中、R₁は、炭素数2～4のアルキル基を示し、R₂およびR₃は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、X₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基また

はハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されている非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式（I）

【化1】

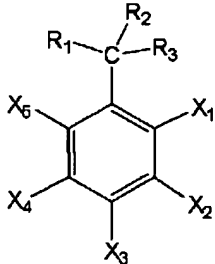


(I)

（式中、 R_1 は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子である。）で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記一般式（I）

【化2】



(I)

（式中、 R_1 は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の炭化水素基またはハロゲン原子である。）で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1～20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、リチウム二次電池は小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている。リチウム二次電池は、主に正極、非水電解液及び負極から構成さ

れており、特に、 $LiCoO_2$ などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池が好適に使用されている。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などのカーボネート類が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性について、さらに優れた特性を有する二次電池が求められている。正極として、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ などを用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に局部的に一部酸化分解することにより、該分解物が電池の望ましい電気化学的反応を阻害するために電池性能の低下を生じる。これは正極材料と非水電解液との界面における溶媒の電気化学的酸化に起因するものと思われる。また、負極として例えば天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池は、非水電解液中の溶媒が充電時に負極表面で還元分解し、非水電解液溶媒として一般に広く使用されているECにおいても充放電を繰り返す間に一部還元分解が起こり、電池性能の低下が起こる。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

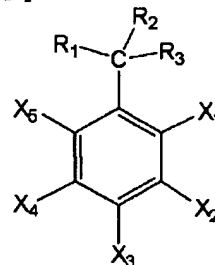
【0004】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を構成することができるリチウム二次電池用の非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液中に下記一般式（I）

【0006】

【化3】



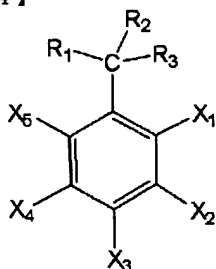
(I)

【0007】（式中、 R_1 は、炭素数2～4のアルキル基を示し、 R_2 および R_3 は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示し、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 および X_5 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～12の

炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1~20重量%含有されていることを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、正極、負極および非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液中に下記式(I)

【0008】

【化4】



(I)

【0009】(式中、R₁は、炭素数2~4のアルキル基を示し、R₂およびR₃は、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基を示し、X₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~12の炭化水素基またはハロゲン原子である。)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体が0.1~20重量%含有されていることを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0010】本発明の非水電解液は、リチウム二次電池の構成部材として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0011】

【発明の実施の形態】非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液に含有される前記一般式(I)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体において、R₁は、エチル基、プロピル基、ブチル基のような炭素数2~4のアルキル基を示し、R₂およびR₃は、それぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基のような炭素数1~4のアルキル基が好ましい。この時、アルキル基は、直鎖状のアルキル基でも分枝状のアルキル基でも良い。また、X₁、X₂、X₃、X₄およびX₅は、それぞれ独立して水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの直鎖状のアルキル基や、iso-プロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基などの分枝状のアルキル基が好ましい。また、シクロプロピル基、シクロヘキシル基などの炭素数3~6のシクロアルキル基であっても良い。更には、フェニル基、ベンジル基のほか、トリル基、tert-ブチルフェニル基、tert-ブチルベンジル基、tert-ペンチルフェニル基などのアルキル置換されたフェニル基、ベンジル基であっても良い。更にまた、フッ素原子、塩素原子、臭素原子

またはヨウ素原子のようなハロゲン原子が好ましい。このような炭素数1~12の炭化水素基またはハロゲン原子を有することが好ましい。

【0012】前記一般式(I)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1-エチル-1-メチルプロピル)ベンゼン〔R₁=R₂=エチル基、R₃=メチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン〔R₁=R₂=R₃=エチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1,1-ジメチルブチル)ベンゼン〔R₁=プロピル基、R₂=メチル基、R₃=メチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1-エチル-1-メチルブチル)ベンゼン〔R₁=プロピル基、R₂=エチル基、R₃=メチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1-エチル-1-エチルブチル)ベンゼン〔R₁=プロピル基、R₂=エチル基、R₃=エチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕、(1,1,2-トリメチルプロピル)ベンゼン〔R₁=iso-プロピル基、R₂=メチル基、R₃=メチル基、X₁=X₂=X₃=X₄=X₅=水素原子〕などが挙げられる。また、tert-ペンチルベンゼン誘導体の例として、1-メチル-4-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=メチル基〕、5-tert-ペンチル-m-キシレン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₃=X₅=水素原子、X₂=X₄=メチル基〕、1,3-ジ-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₃=X₄=X₅=水素原子、X₂=tert-ペンチル基〕、1,4-ジ-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=tert-ペンチル基〕、1,3,5-トリ-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₃=X₅=水素原子、X₂=X₄=tert-ペンチル基〕、4-ブromo-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=臭素〕、4-フルオロ-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=フッ素〕、4-クロロ-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=塩素〕、4-ヨード-tert-ペンチルベンゼン〔R₁=エチル基、R₂=R₃=メチル基、X₁=X₂=X₄=X₅=水素原子、X₃=ヨウ素〕などが挙げられる。

【0013】非水電解液中に含有される前記式(I)で

表されるtert-アルキルベンゼン誘導体の含有量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その含有量は非水電解液の重量に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%、特に好ましくは0.5~5重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0014】本発明で使用される非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)などの環状カーボネート類や、γ-ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状カーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリルなどのニトリル類、アロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸オクチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。

【0015】これらの非水溶媒は、1種類で使用するもよく、また2種類以上を組み合わせ使用してもよい。非水溶媒の組み合わせは特に限定されないが、例えば、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせ、環状カーボネート類とラクトン類との組み合わせ、環状カーボネート類3種類と鎖状カーボネート類との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられる。

【0016】本発明で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ などが挙げられる。これらの電解質は、1種類で使用するもよく、2種類以上組み合わせ使用してもよい。これら電解質は、前記の非水溶媒に通常0.1~3M、好ましくは0.5~1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0017】本発明の電解液は、例えば、前記の非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記式(I)で表されるtert-アルキルベンゼン誘導体のうち少なくとも1種を溶解することにより得られる。

【0018】本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0019】例えば、正極活物質としてはコバルトまたはニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、1種類だけを選択し

て使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。

【0020】正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤および溶剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラミネート板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃~250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

【0021】負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛型結晶構造を有する炭素材料〔熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維〕や複合スズ酸化物などの物質が使用される。特に、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335~0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。これらの負極活物質は、1種類だけを選択して使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

【0022】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。

【0023】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

〔非水電解液の調製〕

EC:PC:DEC(容量比)=30:5:65の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにtert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。

【0024】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕 LiCoO_2 (正極活物質)を80重量%、ア

セチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加えて混合したものをアルミニウム箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して正極を調製した。人造黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドン溶剤を加え、混合したものを銅箔上に塗布し、乾燥、加圧成型、加熱処理して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の非水電解液を注入させてコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで5時間充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、tert-アルキルベンゼン誘導体を添加しない1M LiPF₆-EC/PC/DEC（容量比30/5/65）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.8%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0025】実施例2

添加剤として、tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して5.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.5%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0026】実施例3

添加剤として、tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して0.5重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は90.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0027】比較例1

EC:PC:DEC（容量比）=30:5:65の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解した。このときtert-アルキルベンゼン誘導体は全く添加しなかった。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、50サイクル後の放電容量維持率は82.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0028】実施例4

EC:PC:DEC（容量比）=30:5:65の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調整した後、さらに4-tert-

ベンチルトルエンを非水電解液に対して2.0重量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初期放電容量はtert-アルキルベンゼン誘導体無添加の1M LiPF₆-EC/PC/DEC（容量比30/5/65）を非水電解液として用いた場合（比較例1）とほぼ同等であり、50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は92.1%であった。また、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0029】実施例5

添加剤として、（1,1-ジエチルプロピル）ベンゼンを非水電解液に対して2.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.9%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0030】実施例6

非水溶媒として、EC/PC/DEC/DMC（容量比30/5/30/35）を使用し、負極活物質として、人造黒鉛に代えて天然黒鉛を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.8%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0031】実施例7

非水電解液として、1M LiPF₆-EC/PC/MC/DMC（容量比30/5/50/15）を使用し、正極活物質として、LiCoO₂に代えてLiNiO₂を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は91.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0032】実施例8

非水電解液として、1M LiBF₄-EC/PC/DEC/DMC（容量比30/5/30/35）を使用し、正極活物質として、LiCoO₂に代えてLiMnO₂を使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0033】実施例9

添加剤として、4-フルオロ-tert-ベンチルベンゼンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は92.7%であった。コイン電池の作製

条件および電池特性を表1に示す。

【0034】比較例2

添加剤として、トルエンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は81.3%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0035】比較例3

添加剤として、*n*-ブチルベンゼンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は79.7%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0036】比較例4

*

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル放電容量維持率%
実施例1	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.8
実施例2	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.5
実施例3	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	0.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	90.3
比較例1	LiCoO ₂	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
実施例4	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-メチル-4-tert-ベンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.1
実施例5	LiCoO ₂	人造黒鉛	(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.9
実施例6	LiCoO ₂	天然黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	1.02	92.8
実施例7	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC=30/5/50/15	1.15	91.1
実施例8	LiMn ₂ O ₄	人造黒鉛	tert-ベンチルベンゼン	2.0	1M LiBF ₄ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	0.99	92.6
実施例9	LiCoO ₂	人造黒鉛	4-フルオロ-tert-ベンチルベンゼン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.7
比較例2	LiCoO ₂	人造黒鉛	トルエン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	81.3
比較例3	LiCoO ₂	人造黒鉛	<i>n</i> -ブチルベンゼン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	79.7
比較例4	LiCoO ₂	人造黒鉛	ジ- <i>n</i> -ブチルフラレート	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	78.1
比較例5	LiCoO ₂	人造黒鉛	4-フルオロトルエン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	80.8

* 添加剤として、ジ-*n*-ブチルフラートを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は78.1%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0037】比較例5

添加剤として、4-フルオロトルエンを非水電解液に対して3.0重量%使用したほかは比較例1と同様に非水電解液を調製してコイン電池を作製し、50サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は80.6%であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

【0038】

【表1】

【0039】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の※

※電池にも適用される。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、電池のサイクル特性、電気容量、保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

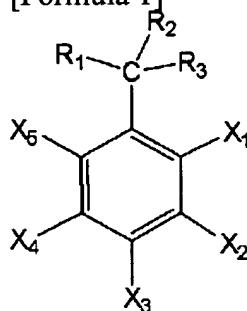
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It sets to the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and is the following general formula (I) in this nonaqueous electrolyte.

[Formula 1]

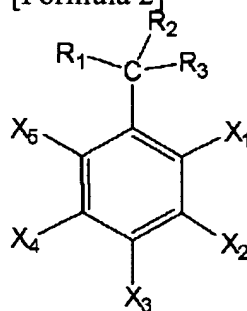


(I)

(-- R1 shows the alkyl group of carbon numbers 2-4 among a formula, R2 and R3 show the alkyl group of carbon numbers 1-4 independently, respectively, and X1, X2, X3, X4, and X5 are the hydrocarbon groups or halogen atoms of a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 independently, respectively.) -- nonaqueous electrolyte characterized by the tert-alkylbenzene derivative expressed containing 0.1 to 20% of the weight.

[Claim 2] It sets to the lithium secondary battery which consists of nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous solvent, and is the following general formula (I) in this nonaqueous electrolyte.

[Formula 2]



(I)

(-- R1 shows the alkyl group of carbon numbers 2-4 among a formula, R2 and R3 show the alkyl group of carbon numbers 1-4 independently, respectively, and X1, X2, X3, X4, and X5 are the hydrocarbon groups or halogen atoms of a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 independently, respectively.) -- lithium secondary battery characterized by the tert-alkylbenzene derivative expressed containing 0.1 to 20% of the weight.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte which can offer the lithium secondary battery excellent also in cell properties, such as the cycle property of a cell, and electric capacity, a preservation property, and the lithium secondary battery using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the lithium secondary battery is widely used as power sources for actuation, such as small electronic equipment. The lithium secondary battery mainly consists of a positive electrode, nonaqueous electrolyte, and a negative electrode, and the lithium secondary battery which used lithium multiple oxides, such as LiCoO_2 , as the positive electrode, and used the carbon material or the lithium metal as the negative electrode is used especially suitably. And as nonaqueous electrolyte for the lithium secondary batteries, carbonate, such as ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC), is used suitably.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the rechargeable battery which has the further excellent property about cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, is called for. When the solvent in nonaqueous electrolyte carries out oxidative degradation of the part locally at the time of charge, the lithium secondary battery using LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , etc. as a positive electrode produces cell performance degradation, in order that this decomposition product may check the desirable electrochemical reaction of a cell. This is considered to originate in the electrochemical oxidation of the solvent in the interface of a positive-electrode ingredient and nonaqueous electrolyte. Moreover, while the lithium secondary battery using carbon materials which carried out high crystallization, such as a natural graphite and an artificial graphite, repeats charge and discharge also in EC for which the solvent in nonaqueous electrolyte carries out reduction decomposition on a negative-electrode front face at the time of charge, and is generally widely used as a nonaqueous electrolyte solvent at it as a negative electrode, reduction decomposition takes place in part, and cell performance degradation happens. For this reason, the actual condition is that cell properties, such as the cycle property of a cell and electric capacity, are not necessarily satisfactory.

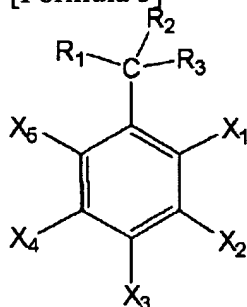
[0004] This invention aims at offering the nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries which can constitute the lithium secondary battery which solved the technical problem about the above nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries, was excellent in the cycle property of a cell, and was further excellent also in cell properties, such as electric capacity and a preservation property in a charge condition, and the lithium secondary battery using it.

[0005]

[Means for Solving the Problem] It sets to the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, and this invention is the following general formula (I) in this nonaqueous electrolyte.

[0006]

[Formula 3]

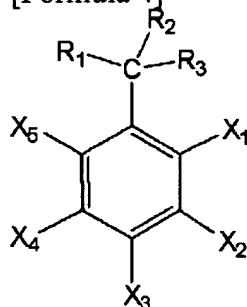


(I)

[0007] (-- R₁ shows the alkyl group of carbon numbers 2-4 among a formula, R₂ and R₃ show the alkyl group of carbon numbers 1-4 independently, respectively, and X₁, X₂, X₃, X₄, and X₅ are the hydrocarbon groups or halogen atoms of a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 independently, respectively.) -- it is related with the nonaqueous electrolyte characterized by the tert-alkylbenzene derivative expressed containing 0.1 to 20% of the weight. Moreover, it sets to the lithium secondary battery which consists of nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the positive electrode, the negative electrode, and the non-aqueous solvent, and this invention is the following type (I) in this nonaqueous electrolyte.

[0008]

[Formula 4]



(I)

[0009] (-- R₁ shows the alkyl group of carbon numbers 2-4 among a formula, R₂ and R₃ show the alkyl group of carbon numbers 1-4 independently, respectively, and X₁, X₂, X₃, X₄, and X₅ are the hydrocarbon groups or halogen atoms of a hydrogen atom and carbon numbers 1-12 independently, respectively.) -- it is related with the lithium secondary battery characterized by the tert-alkylbenzene derivative expressed containing 0.1 to 20% of the weight.

[0010] The nonaqueous electrolyte of this invention is used as a configuration member of a lithium secondary battery. Especially about configuration members other than the nonaqueous electrolyte which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but the various configuration members currently used conventionally can be used.

[0011]

[Embodiment of the Invention] In the tert-alkylbenzene derivative expressed with said general formula (I) contained in the nonaqueous electrolyte by which the electrolyte is dissolved in the non-aqueous solvent, R₁ shows the alkyl group of carbon numbers 2-4 like an ethyl group, a propyl group, and butyl, and R₂ and R₃ have the desirable alkyl group of carbon numbers 1-4 independently like a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl respectively. At this time, straight chain-like an alkyl group or a branching-like alkyl group is sufficient as an alkyl group. Moreover, X₁, X₂, X₃, X₄, and X₅ have the desirable alkyl group of the shape of branching, such as an alkyl group of the shape of a straight chain, such as a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, and an iso-propyl group, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, a tert-pentyl radical, independently respectively. Moreover, you may be the cycloalkyl radical of the carbon numbers 3-6, such as a cyclo propyl group and a cyclohexyl

radical. Furthermore, you may be phenyl groups by which alkylation was carried out, such as a tolyl group besides a phenyl group and benzyl, a tert-buthylphenyl radical, tert-butyl benzyl, and a tert-pentyl phenyl group, and benzyl. Furthermore, a halogen atom like a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, or an iodine atom is desirable again. It is desirable to have the hydrocarbon group or halogen atom of such carbon numbers 1-12.

[0012] As an example of a tert-alkylbenzene derivative expressed with said general formula (I) For example, a tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], a benzene (1-ethyl-1-methylpropyl) [R1=R2= ethyl group, An R3= methyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], and benzene (1 and 1-diethyl propyl) [R1=R2=R3= ethyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], a benzene (1 and 1-dimethyl butyl) [R1= propyl group, An R2= methyl group, an R3= methyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], A benzene [R1= propyl group, an R2= ethyl group, (1-ethyl-1-methylbutyl) An R3= methyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], a benzene (1-ethyl-1-ethyl butyl) [R1= propyl group, An R2= ethyl group, an R3= ethyl group, X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], benzene (1, 1, 2-trimethyl propyl) [an R1=iso-propyl group, an R2= methyl group, an R3= methyl group, and a X1=X2=X3=X4=X5= hydrogen atom], etc. are mentioned. As an example of a tert-pentyl benzene derivative, moreover, a 1-methyl-4-tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, R2=R3= methyl group, X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, and X3= methyl group], 5-tert-pentyl-meta xylene, a [R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, A X1=X3=X5= hydrogen atom and X2=X4= methyl group], 1, and 3-G tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, R2=R3= methyl group, X1=X3=X4=X5= hydrogen atom, and X2=tert-pentyl radical], A 1 and 4-G tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, X1=X2=X4=X5= hydrogen atom and X3=tert-pentyl radical], 1, 3, a 5-tree tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, R2=R3= methyl group and X1=X3=X5= hydrogen atom and X2=X4=tert-pentyl radical], A 4-BUOMO-tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, X1=X2=X4=X5= hydrogen atom and X3= bromine], a 4-fluoro-tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, R2=R3= methyl group, X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, and X3= fluorine], A 4-chloro-tert-pentyl benzene [R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, X1=X2=X4=X5= hydrogen atom and X3= chlorine], 4-iodine-tert-pentyl benzene [an R1= ethyl group, an R2=R3= methyl group, a X1=X2=X4=X5= hydrogen atom, and X3= iodine], etc. are mentioned.

[0013] If there are too many contents of the tert-alkylbenzene derivative expressed with said formula (I) contained in nonaqueous electrolyte, sufficient cell engine performance which the cell engine performance may fall and was expected to be too few will not be obtained. Therefore, since the cycle property of range [0.5 - 5% of the weight of] improves preferably especially 0.2 to 10% of the weight 0.1 to 20% of the weight to the weight of nonaqueous electrolyte, the content is good.

[0014] As a non-aqueous solvent used by this invention, for example Ethylene carbonate (EC), Propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), Annular carbonate, such as vinylene carbonate (VC), and lactone, such as gamma-butyrolactone Dimethyl carbonate (DMC), methylethyl carbonate (MEC), Chain-like carbonate, such as diethyl carbonate (DEC), a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, Amides, such as ester, such as nitril, such as ether, such as 1, 2-diethoxy ethane, 1, and 2-dibutoxy ethane, and an acetonitrile, methyl propionate, pivalate methyl, and pivalate octyl, and dimethylformamide, are mentioned.

[0015] These non-aqueous solvents may be used by one kind, and may be used combining two or more kinds. Although especially the combination of a non-aqueous solvent is not limited, various combination, such as combination of annular carbonate and chain-like carbonate, combination of annular carbonate and lactone, and combination of three kinds of annular carbonate and chain-like carbonate, is mentioned, for example.

[0016] As an electrolyte used by this invention, for example LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiN (SO₂CF₃)₂, LiN (SO₂C₂F₅)₂ and LiC (SO₂CF₃)₃, LiPF₄(CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, LiPF₃(iso-C₃F₇)₃, LiPF₅ (iso-C₃F₇), etc. are mentioned. These electrolytes may be used by one kind, and they may be used, combining them two or more kinds. 0.1-3 M of these electrolytes is usually preferably used by the concentration of 0.5-1.5M, dissolving in the aforementioned non-aqueous solvent.

[0017] The electrolytic solution of this invention is obtained by mixing the aforementioned non-aqueous

solvent, dissolving the aforementioned electrolyte in this, and dissolving at least one sort in the tert-alkylbenzene derivative expressed with said formula (I).

[0018] The electrolytic solution of this invention is suitably used as the configuration member of a rechargeable battery, especially a configuration member of a lithium secondary battery. Especially about configuration members other than the electrolytic solution which constitutes a rechargeable battery, it is not limited but the various configuration members currently used conventionally can be used.

[0019] For example, a compound metallic oxide with the lithium which contains cobalt or nickel as positive active material is used. Only one kind may be chosen and used for such positive active material, and may be used for it combining two or more kinds. As such a compound metallic oxide, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$), etc. are mentioned, for example. Moreover, you may use it for LiCoO_2 , and LiMn_2O_4 , LiCoO_2 and LiNiO_2 and LiMn_2O_4 , mixing suitably like LiNiO_2 .

[0020] a positive electrode -- the aforementioned positive active material -- binders, such as electric conduction agents, such as acetylene black and carbon black, polytetrafluoroethylene (PTFE), and polyvinylidene fluoride (PVDF), and a solvent -- kneading -- a positive electrode -- after considering as a mixture, this positive-electrode ingredient is applied to the lath plate of the aluminium foil as a charge collector, or the product made from stainless steel, and it is produced after desiccation and application-of-pressure molding by heat-treating under a vacuum at the temperature of 50 degrees C - about 250 degrees C for about 2 hours.

[0021] Matter, such as a carbon material [the pyrolytic carbon, the corks, the graphite, the organic high-molecular-compounds (artificial-graphite, natural graphite, etc.) combustion object, and the carbon fiber], a compound stannic-acid ghost, etc. which have the graphite mold crystal structure which can emit [occlusion and] a lithium metal, a lithium alloy, and a lithium as a negative-electrode active material, is used. It is desirable to use the carbon material which has especially the graphite mold crystal structure whose spacing (d_{002}) of a lattice plane (002) is 0.335-0.340nm. Only one kind may be chosen and used for these negative-electrode active materials, and may be used for them combining two or more kinds. in addition, a powder ingredient like a carbon material -- binders, such as an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), polytetrafluoroethylene (PTFE), and polyvinylidene fluoride (PVDF), -- kneading -- a negative electrode -- it is used as a mixture. Especially the manufacture approach of a negative electrode is not limited, but can be manufactured by the manufacture approach of the above-mentioned positive electrode, and the same approach.

[0022] Especially the structure of a lithium secondary battery is not limited and the coin mold cell which has the separator of a positive electrode, a negative electrode and a monolayer, or a double layer, a cylindrical cell, a square shape cell which has the separator of the shape of a positive electrode, a negative electrode, and a roll further, etc. are mentioned as an example. In addition, the fine porous membrane of polyolefine well-known as a separator, textile fabrics, a nonwoven fabric, etc. are used.

[0023]

[Example] Next, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely.

Example 1 [preparation of nonaqueous electrolyte]

After having prepared the non-aqueous solvent of EC:PC:DEC(capacity factor) =30:5:65, having dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF_6 at this, and preparing nonaqueous electrolyte, tert-pentyl benzene was further added so that it might become 2.0 % of the weight to nonaqueous electrolyte.

[0024] [Production of a lithium secondary battery and measurement of a cell property] What mixed acetylene black (electric conduction agent) 10% of the weight 80% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed was applied on aluminium foil, it dried, LiCoO_2 (positive active material) was application-of-pressure-cast, it heat-treated, and the positive electrode was prepared. It dried and application-of-pressure-cast, applied what mixed the artificial graphite (negative-electrode active material) 90% of the weight, mixed polyvinylidene fluoride (binder) at 10% of the weight of a rate, added the 1-methyl-2-pyrrolidone solvent to this, and was mixed on copper foil and heat-treated, and the negative electrode

was prepared. And using the separator of a polypropylene fine porosity film, the above-mentioned nonaqueous electrolyte was made to pour in and the coin cell (3.2mm in the diameter of 20mm, thickness) was produced. Using this coin cell, under the room temperature (20 degrees C), it charged to termination electrical-potential-difference 4.2V for 5 hours, and then discharged to termination electrical-potential-difference 2.7V under 0.8mA constant current, and this charge and discharge were repeated by 0.8mA constant current and the constant voltage. Initial charge-and-discharge capacity is 1M which do not add a tert-alkylbenzene derivative. It was almost equivalent to the case (example 1 of a comparison) where LiPF₆-EC/PC/DEC (capacity factor 30/5/65) is used as nonaqueous electrolyte, and when the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor when making initial discharge capacity into 100% was 92.8%. Moreover, low temperature-dependency-characteristics nature was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0025] When used tert-pentyl benzene 5.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example 2 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.5%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0026] When used tert-pentyl benzene 0.5% of the weight to nonaqueous electrolyte as example 3 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 90.3%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0027] The non-aqueous solvent of example of comparison 1 EC:PC:DEC(capacity factor)=30:5:65 was prepared, and it dissolved so that it might become the concentration of 1M about LiPF₆ at this. At this time, the tert-alkylbenzene derivative was not added at all. The coin cell was produced like the example 1 using this nonaqueous electrolyte, and the cell property was measured. The discharge capacity maintenance factor after 50 cycles was 82.6% to initial discharge capacity. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0028] after preparing the non-aqueous solvent of example 4 EC:PC:DEC(capacity factor)=30:5:65, dissolving so that it may become the concentration of 1M about LiPF₆ at this, and adjusting nonaqueous electrolyte -- further -- 4-tert-pentyl toluene was added so that it might become 2.0 % of the weight to nonaqueous electrolyte. The place which produced the coin cell like the example 1 using this nonaqueous electrolyte, and measured the cell property, Initial discharge capacity is tert-alkylbenzene derivative additive-free 1M. Are almost equivalent to the case (example 1 of a comparison) where LiPF₆-EC/PC/DEC (capacity factor 30/5/65) is used as nonaqueous electrolyte. When the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor when making initial discharge capacity into 100% was 92.1%. Moreover, low temperature-dependency-characteristics nature was also good. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0029] When used benzene (1 and 1-diethyl propyl) 2.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example 5 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.9%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0030] When used EC/PC/DEC/DMC (capacity factor 30/5/30/35), and replaced with the artificial graphite as a negative-electrode active material, and used the natural graphite, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 as example 6 non-aqueous solvent, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 92.8%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0031] As example 7 nonaqueous electrolyte, it is 1M. When used LiPF₆-EC/PC/MEC/DMC (capacity factor 30/5/50/15), replaced with LiCoO₂, and used LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ as positive active material, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 91.1%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0032] As example 8 nonaqueous electrolyte, it is 1M. When used LiBF₄-EC/PC/DEC/DMC (capacity

factor 30/5/30/35), replaced with LiCoO_2 , and used LiMn_2O_4 as positive active material, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 92.6%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0033] When used 4-fluoro-tert-pentyl benzene 3.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example 9 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 92.7%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0034] When used toluene 3.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example of comparison 2 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 of a comparison, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 81.3%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0035] When used n-butylbenzene 3.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example of comparison 3 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 of a comparison, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 79.7%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0036] When used di-n-butyl phthalate 3.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example of comparison 4 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 of a comparison, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 78.1%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0037] When used 4-fluoro toluene 3.0% of the weight to nonaqueous electrolyte as example of comparison 5 additive, and also nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 of a comparison, the coin cell was produced and the cell property after 50 cycles was measured, the discharge capacity maintenance factor was 80.6%. The production conditions and cell property of a coin cell are shown in a table 1.

[0038]

[A table 1]

	正極	負極	化合物	添加量 wt%	電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル 放電容量維持率%
実施例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.03	92.8
実施例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	5.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.5
実施例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	0.5	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.01	90.3
比較例 1	LiCoO ₂	人造黒鉛	なし	0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.00	82.6
実施例 4	LiCoO ₂	人造黒鉛	1-メチル-4-tert-ペンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.1
実施例 5	LiCoO ₂	人造黒鉛	(1,1-ジエチルプロピル)ベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	91.9
実施例 6	LiCoO ₂	天然黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	1.02	92.8
実施例 7	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	人造黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	2.0	1M LiPF ₆ EC/PC/MEC/DMC=30/5/50/15	1.15	91.1
実施例 8	LiMn ₂ O ₄	人造黒鉛	tert-ペンチルベンゼン	2.0	1M LiBF ₄ EC/PC/DEC/DMC=30/5/30/35	0.99	92.6
実施例 9	LiCoO ₂	人造黒鉛	4-フルオロ-tert-ペンチルベンゼン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	1.02	92.7
比較例 2	LiCoO ₂	人造黒鉛	トルエン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	81.3
比較例 3	LiCoO ₂	人造黒鉛	n-ブチルベンゼン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	79.7
比較例 4	LiCoO ₂	人造黒鉛	ジ-n-ブチルフタレート	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.97	78.1
比較例 5	LiCoO ₂	人造黒鉛	4-フルオロトルエン	3.0	1M LiPF ₆ EC/PC/DEC=30/5/65	0.98	80.6

[0039] In addition, this invention is not limited to the example of a publication, but various combination which can be guessed is easily possible for it from the meaning of invention. Especially the combination of the solvent of the above-mentioned example is not limited. Furthermore, although the above-mentioned example is related with a coin cell, this invention is applied also to the cell of a cylindrical shape and a prism form.

[0040]

[Effect of the Invention] According to this invention, the lithium secondary battery excellent in cell properties, such as the cycle property of a cell, electric capacity, and a preservation property, can be offered.

[Translation done.]